

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-203448**

(43)Date of publication of application : **26.11.1983**

---

(51)Int.Cl.

G03G 5/08  
G03G 5/085

---

(21)Application number : **57-084989**

(71)Applicant : **TOMOEGAWA PAPER CO LTD**

(22)Date of filing : **21.05.1982**

(72)Inventor : **KAWAMURA FUMIO**

---

### (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoreceptor superior in electric, chemical, photochemical, and physical durability, by forming a photoconductive layer contg. zinc oxide, pyrolyzed polyacrylonitrile, and an inorg. glass binder on a conductive substrate.

CONSTITUTION: A prescribed amt. of polyacrylonitrile is dissolved in N, N-dimethylformamide, dimethylsulfoxide, or dimethylacetamide, or the like solvent. A prescribed amt. of zinc oxide powder is added to this soln., and this mixture is mixed and dispersed to cause the polymer to be adsorbed to the surface of the zinc oxide powder. The zinc oxide powder is obtained by evaporating the solvent. It is placed in an electric oven maintained at a constant temp. to execute heat treatment for a prescribed time and to obtain a sensitized zinc oxide. It is uniformly dispersed together with an inorg. glass binder powder into a dispersion medium with a mixing and dispersing means, such as ball mill, attrition mill, or sand grinder, for use in paint preparation, and the conductive substrate is uniformly coated with this coating dispersion by using the method, such as reverse roll coating or spray coating.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—203448

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 5/08  
5/085

識別記号

102

社内整理番号

7447—2H  
7447—2H

④公開 昭和58年(1983)11月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤④電子写真感光体

静岡市用宗巴町3番1号株式会社  
巴川製紙所技術研究所内

②特 願 昭57-84989

⑦出 願 人 株式会社巴川製紙所  
東京都中央区京橋一丁目5番15  
号

②出 願 昭57(1982)5月21日

⑦發明者 河村史生

16 2

明 趙 鼎

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に酸化亜鉛、熱分解されたポリアクリロニトリルおよび無機質ガラス結着剤とを含有する光導電層が設けられていることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 熱分解されたポリアクリロニトリルが酸化亜鉛表面に吸着されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

### 3. 発明の詳細な説明

本發明は電子写真感光体、特に酸化亜鉛を光導電性物質として含む電子写真感光体に関する。

従来、電子写真感光体には無定形セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウム、および有機光導電体（OPC）などの光導電性物質が用いられてきた。この中で酸化亜鉛は原材料および感光体に毒性が

ないこと、価格が安価であること、伝統的なコーティング技術で生産できること、大面積化が容易であること、画質が良好なこと、感色性が制御できることなど数々の特徴を有している。また、近年化学物質の人体および環境汚染性が問題になってきており、感光体もこの例外ではない。現在実用化されている感光体で原材料を含めての無公害性が確認されているのは酸化亜鉛のみであり、この点からも酸化亜鉛は最近再評価されてきている。

従来、酸化亜鉛感光体は有機色素増感剤で増感した酸化亜鉛粉末および結着能を有する有機高分子よりなる光導電層を導電性支持体上に設けることにより製造されてきた。このようにして製造される感光体は、通常光導電層内部に10～50%空隙を含み、2 $\mu$ m程度の表面凹凸を有する不均一構造である。

ここで酸化亜鉛感光体の最大の欠点は繰返し耐久性が著しく短いことである。セレン感光体あるいは硫化カドミウム感光体が2万枚～10万枚の



耐久性を有するのに対し、酸化亜鉛感光体の耐久性は500枚～2500枚にすぎない。

酸化亜鉛感光体の耐久性がこのような短い理由としては、帯電・露光の繰返しが原因となる電気的、化学的および光化学的機構と現像・転写・クリーニングの繰返しが原因となる物理的あるいは機械的機構とを挙げることができる。前者としては①コロナ放電電流による通電劣化、②オゾンによる色素および結着剤の酸化、③一重項酸素による色素および結着剤の酸化、④光生成正孔による色素および結着剤の酸化、⑤OHラジカルによる色素および結着剤の酸化が、後者としては①現像剤、転写紙およびクリーナーによる光導電層表面の破壊、②トナーのフィルムリングがそれぞれ考えられる要因である。このような原因により劣化した感光体では表面電位の低下、暗減衰率の増加、感度の低下、残留電位の増加および前露光効果が顕著となり、画像としては濃度低下、かぶりの発生、コントラストの低下、残像の発生および白斑

の発生が観察される。また色素の劣化による感光体表面の破壊が酸化亜鉛感光体の耐久性を支配するものと考えられている。

以上の点に鑑みて酸化亜鉛感光体の繰返し耐久性を改良する技術が最近数多く提案されている。例えば色素増感剤の劣化を防止する技術として①酸化亜鉛粉末表面に色素増感剤を含むカプセル被膜を形成させる(特開昭54-99635、特開昭55-89845など)、②光導電層の上に絶縁層を設ける(特開昭56-89745など)、③結着剤の配合比を増加させる(特開昭56-65141など)などが提案されている。しかしながらこれらの技術によっても耐久性の問題が完全に解決されるまでには到っていない。

また、感光体表面の破壊を防止するため、感光体の物理的強度を改良する技術として例えば特公昭41-17186号公報、同56-19630号公報、同56-34859号公報で公知の方法、即ち光導電性物質を無機質ガラス結着剤と共に分

散、混合し、次いで焼結することにより感光体を作製する技術が有効である。しかしながら、該技術は従来酸化亜鉛感光体には適用できないものであった。なぜならば、酸化亜鉛の分光増感に有効な有機色素増感剤は耐熱性が悪く、通常400℃～600℃のガラス結着剤の焼結温度においては分解して増感機能を消失してしまうからである。また、最近電子写真方式を用いたノンインパクトレーザープリンターの開発が積極的に行われている。その中でも半導体レーザーを光源とするプリンターが小型化、メンテナンス性、価格などの面から有望視されており、将来プリンターの主流になるものと期待されている。しかしながら、半導体レーザーの発振波長は750nm以上の赤外光域にあり、この波長に十分な分光感度を有する電子写真感光体は特殊な組成および層構成を有するものに限られている。酸化亜鉛感光体に用いられる有機色素増感剤としては、ローズベンガル、エリスロシンBなどのキサンテン系色素、プロムフ

ェノールブルー、テトラブロムフェノールブルーのようなトリフェニルメタン系色素であるが、これらの化合物はいずれも可視光域にのみ光感度を有している。従って、750nm以上に良好な光感度を有し、半導体レーザーに適合するような酸化亜鉛感光体は見出されていないのが現状である。

以上のような実状に鑑み、本願出願人は酸化亜鉛感光体の種々の問題を解決すべく鋭意研究した結果、本発明を完成するに至ったものである。

本発明の第1の目的は、電気的、化学的、光化学的および物理的な耐久性にすぐれ、繰返し耐久性が著しく改良された酸化亜鉛感光体を提供することである。第2の目的は広い分光感度、特に赤外域までのびる光感度を有する酸化亜鉛感光体を提供することである。第3の目的は安価でかつ無公害、製造容易な酸化亜鉛感光体を提供することである。

前記した本発明の目的は、①導電性支持体上に酸化亜鉛、熱分解されたポリアクリロニトリルお

よび無機質ガラス結着剤とを含有する光導電層が設けられていることを特徴とする電子写真感光体、⑦熱分解されたポリアクリロニトリルが酸化亜鉛表面に吸着されていることを特徴とする①の電子写真感光体により達成された。以下本発明を詳細に説明する。

本発明において最も特徴的な技術は熱分解されたポリアクリロニトリルが増感剤として酸化亜鉛表面に吸着（以下増感酸化亜鉛粉末と略す）され、該増感酸化亜鉛が無機質ガラス結着剤により焼成結着されることである。

熱分解されたポリアクリロニトリル増感剤は酸化亜鉛感光体に用いられる通常の有機色素増感剤に比べ次の特徴を有している。①熱分解条件により分光感度をコントロールすることができる。②広い分光感度を有し、特に赤外光域まで光感度がある。③高感度である。④吸着状態が安定している。⑤水との親和性が小さく、耐湿性が良好である。⑥電気的、化学的および光化学的劣化に強い。

料分散機によって分散混合を行い酸化亜鉛粉末表面にポリアクリロニトリルを吸着させる。次にこの分散塗液から溶媒を除去する。溶媒を除去する方法としては加熱乾燥法、凍結乾燥法、スプレー乾燥法、コアルベーション法などの技術が用いられる。

かくしてポリアクリロニトリルが前以って吸着された酸化亜鉛（以下「前吸着酸化亜鉛」と略す）粉末をえる。次にこの前吸着酸化亜鉛粉末を一定温度に保たれた電気炉に入れ一定時間熱分解処理（以下「増感処理」と略す場合がある）を行い、増感酸化亜鉛をえる。酸化亜鉛粉末表面に吸着されたポリアクリロニトリルの熱分解処理は約230℃～約600℃、より好ましくは250℃～500℃の範囲で約1分～約5時間、より好ましくは10分～1時間、酸素を含む雰囲気中、例えば電気炉中で空気を流しながら行う。なお前処理酸化亜鉛粉末に増感処理を施すことなしに無機質ガラス結着剤粉末と共に分散混合して支持体上に塗工し、

⑦耐熱性にすぐれている。

ポリアクリロニトリルは通常のラジカル重合で合成させることができる。例えばアクリロニトリルをN,Nジメチルホルムアミドに溶解し、アゾイソブチロニトリルを重合開始剤として熱重合を行い本発明に好適なポリアクリロニトリルがえられる。分子量は特に限定されないが約1万～約10万が本発明には好適である。

熱分解ポリアクリロニトリルが表面に吸着された酸化亜鉛は、例えば以下の方法で調製することができる。（以下配合比はすべて重量で示す）。

酸化亜鉛に対するポリアクリロニトリルの好ましい添加量は酸化亜鉛100部に対し $10^{-3}$ 部～10部であり、特に $10^{-2}$ ～2部が好ましい。所定量のポリアクリロニトリルをN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミドなどの溶媒に溶解させる。次いでこの溶液に所定量の酸化亜鉛粉末を加え、この混合物をボールミル、アトライターなどの塗

次いで塗工した試料を加熱することにより酸化亜鉛の増感処理と光導電層の焼成処理を同時に行うことも可能である。

結着剤として用いられる無機質ガラス材料は酸化亜鉛粉末と融着し、かつ酸化亜鉛と反応して有毒副産物を形成することのない不活性体であることが必要であり、このような無機質ガラス材料としては例えば次の如き組成のものが好適である。

$B_2O_3$	126～67wt%
$SiO_2$	
$(R_1)_2O$	6～30wt%
$R_2O$	15～51wt%
$(R_3)_2O_3$	0～10wt%
$(R_4)O_2$	0～15wt%

ここで $R_1$ はLi, Na, Kなどのアルカリ金属あるいはそれらの混合物

$R_2$ はBa, Zn, Ca, Mg, Pb, Cd, Sr

またはそれらの混合物

$R_3$ はAl, Sb, Asまたはそれらの混合物

R<sub>4</sub>はTl, Zr, Srまたはそれらの混合物  
このような無機質ガラス材料としては、例えば岩  
城硝子製低熔融ガラスIWFフリット7575、  
T191、7581がある。その他の市販品とし  
ては東芝社製ソルダーガラス、ハーショー化学社  
製ハーショー・フラックスAG850、862も  
しくは881などが有用である。

酸化亜鉛に対する無機質ガラス結着剤の配合比  
は酸化亜鉛100部に対し、結着剤50部～1000  
部であり、好ましくは75部～300部である。

増感酸化亜鉛と無機質ガラス結着剤粉末とを均  
一混合させる際の分散溶媒としては水、メチルア  
ルコール、エチルアルコール、イソプロピルアル  
コールのような低級アルコール類、ベンゼン、ト  
ルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、n-  
ヘキサン、n-ヘプタンイソオクタンのような脂  
肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、  
メチルイソブチルケトン、のようなケトン類、酢  
酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチルの

ようなエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキ  
サンのような環状エーテル類が用いられる。分散  
溶媒の配合量は増感酸化亜鉛と無機質ガラス結着  
剤粉末の配合比および両者を均一に分散混合させ  
る分散機により異なるが、一例として増感酸化亜  
鉛100部と無機質ガラス結着剤粉末100部と  
をボールミルで分散混合させる場合、好ましい分  
散溶媒の配合量は50部～150部である。増感  
酸化亜鉛、無機質ガラス結着剤粉末および分散溶  
媒よりなる塗液原材料を均一に分散混合させる手  
段としてはボールミル、アトライター、サンドグ  
ライNDER、ケディミルなどの塗料分散機が用い  
られる。均一に塗工、リバーロール塗工、スプ  
レー塗工、浸漬塗工などの方法を用いて導電性支  
持体上に塗工する。次いで常温あるいは50℃～  
150℃の温度で加熱して塗膜にひび割れが生じ  
ない程度に分散溶媒を除去した後、所定の温度に  
保たれた電気炉に試料を入れ無機質ガラス結着剤  
の焼成を行う。焼成条件は無機質ガラス結着剤の

組成に依るが、酸化亜鉛粉末の電子物性が変化を  
きたす温度(約600℃)および熱分解ポリアク  
リロニトリルの熱分解処理上限温度(約600℃)  
を超えないことが重要である。このようにして作  
成される光導電層の厚さは5μm～200μmの範  
囲であり、好ましくは40μm～150μmの範囲  
である。

このようにしてえられる本発明の感光体は繰返  
し耐久性が極めて優れており、また無公害である  
ことからPPC方式の電子写真複写機用感光体と  
して最適である。さらに本発明の感光体は赤外光  
域にも光感度を有しているので、半導体レーザー  
ビームプリンター用の感光体としても使用できる。

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説  
明するが、これによって本発明の実施の態様が限  
定されるものではない。

#### 増感酸化亜鉛粉末の調製

ポリアクリロニトリル(分子量約8万)2gを  
N,Nジメチルホルムアミド100gに加えて溶

解させた後、酸化亜鉛(堺化学工業(株)製  
SAZE X4000)100gを加える。この混  
合物を磁製ボールミルで4時間分散混合を行い、  
ポリアクリロニトリルを酸化亜鉛粉末表面に吸着  
させる。次にこの分散塗液を160℃で攪拌しな  
がらN,Nジメチルホルムアミドを完全に蒸発  
させ、表面にポリアクリロニトリルが吸着された  
酸化亜鉛(前吸着酸化亜鉛)粉末をえる。次にこ  
の前吸着酸化亜鉛粉末を450℃の温度に保たれ  
た電気炉中に入れ、10ml/分の流速で空気を流し  
ながら3.0分間加熱を行い、熱分解したポリアク  
リロニトリルが吸着された酸化亜鉛(増感酸化亜  
鉛)粉末を調製した。

#### 実施例1

{ 増感酸化亜鉛100g  
{ 無機質ガラス結着剤粉末(岩城硝子(株)製  
{ IWFフリットT191)100g  
{ イオン交換水100g

これらをボールミルで24時間分散混合を行っ

た後、えられた塗液をドクターブレード法によりステンレススチール支持体上に塗布した。この試料を亀裂が発生する直前まで乾燥した後、450℃の温度に保たれた電気炉に入れ、30分間焼成を行って厚さ80μmの本発明の感光体をえた。

かくして製造された電子写真感光体につき静帯電特性の測定を行った。市販の静帯電試験装置（株）川口電機製作所製Model S P 4 2 8）を用い、コロナ放電電圧-6KV、帯電速度250mm/秒の帯電条件で帯電直後の初期電位を測定し、5秒間暗減衰させる。次いで色温度2854°K、照度5 luxのタングステン光で露光を行い、電位半減露光量3.8 lux·secの値がえられた。

次に本感光体をカールソン法P P C複写機に装着し、帯電—露光—現像—転写—クリーニングの繰返しによるランニングテストを行った結果、50,000サイクルに到るまで感度、濃度、かぶりおよび画質はほとんど変化しなかった。

分光感度、即ち種々の単波長光で露光したとき

の初期光放電速度の測定はクセノンランプとモノクロメーターの組合せによりえられた単色光を用いて行った。この際中性フィルターを用いて各単色光照射の際の入射フォトン数を一定にした。結果を表1に示す。可視光域から赤外光域まで幅広い分光感度を有することがわかった。

表1 感光体の分光感度

波 長 (nm)	相 対 感 度
3 8 0	1. 0
4 0 0	0. 2
5 0 0	0. 3
6 0 0	0. 2 5
7 0 0	0. 2
8 0 0	0. 1 5

## 実施例 2

「増感酸化亜鉛粉末の調製」の項に記載した手順に従って、ポリアクリロニトリルが吸着された

酸化亜鉛（前吸着酸化亜鉛）粉末をえた。但し、酸化亜鉛を堺化学工業（株）製S A Z E X 4 0 0 0から正同化学製S E F - C Mに代えた。次に前吸着酸化亜鉛粉末100g、無機質ガラス結着剤粉末（岩城硝子（株）製I W F フリット7 5 8 1）100gおよびイオン交換水100gよりなる混合物をボールミルで24時間分散混合の後、えられた塗液をドクターブレード法によりステンレススチール支持体上に塗布した。この試料を亀裂が発生する直前まで乾燥の後、450℃の温度に保たれた電気炉に入れ、60分加熱することによりポリアクリロニトリルの熱分解およびガラス結着剤の焼成を同時に行い、厚さ80μmの感光体を作製した。

本感光体を実施例1に記載した手順に従い静帯電特性の測定を行ったところ初期電位-480V、電位半減露光量4.5 lux·secがえられた。また実施例1の手順に従い、複写機によるランニングテストを行ったところ、実施例1と同様50,000

サイクルに到るまで実写特性はほとんど変化しなかった。

## 比較例

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（アメリカ、ユニオンカーバイド社製V M C H）30gをメチルエチルケトン100gに加えて溶解させる。この溶液に増感酸化亜鉛100gを加えてボールミルで4時間分散混合を行う。次いでこの塗液をステンレス支持体上にドクターブレード法により塗布し、110℃30分間乾燥させて厚さ30μmの比較用感光体をえた。

本感光体を実施例1に記載した手順に従い静帯電特性およびランニングテストを行った。その結果静帯電特性として初期電位-510V、電位半減露光量4.1 lux·secがえられた。一方ランニングテストにおいては10,000サイクル以降濃度低下および白斑の発生が顕著であった。

特許出願人

株式会社・巴川製紙所

## 手 続 補 正 書

昭和57年7月9日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第84989号

## 2. 発明の名称

電子写真感光体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋一丁目5番15号

トモエガワ セイ ショ  
株式会社 巴 川 製 紙 所イノ ウエ タカ オ  
代表者 井 上 貴 雄

電話 272-4111 (大代表)

## 4. 補正命令の日付

自発補正

## 5. 補正により増加する発明の数

0

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」



## 7. 補正の内容

1) 第4頁1行～3行の「また色素の劣化による感光体表面の……………と考えられている。」を「また色素の劣化による感光体表面の退色もみられる。このなかで色素増感剤の劣化と感光体表面の破壊が酸化亜鉛感光体の耐久性を支配するものと考えられている。」と補正する。

2) 第12頁13行の「均一に塗工、」を「均一に分散混合された光導電層塗液をブレード塗工、ロッド塗工、ナイフ塗工、」と補正する。

3) 第18頁7行「の溶液に」の後に「実施例1で使用したものと同一」を挿入する。

以上